

POWERED BY **Dialog**

Plasticiser system free from highly volatile cpds., useful in plastics, esp. polyamide - is prepd. by mixing natural or synthetic vegetable or animal epoxidised oil and/or epoxidised fatty acid ester, monoglycol and polyglycol

Patent Assignee: FRISSETTA GMBH KUNSTSTOFFWERKE

Inventors: BAQUE T

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
DE 4417191	C1	19950831	DE 4417191	A	19940517	199539	B

Priority Applications (Number Kind Date): DE 4417191 A (19940517)

Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
DE 4417191	C1		4	C08J-003/18	

Abstract:

DE 4417191 C

Plasticiser system (I) comprises (a) natural and/or synthetic vegetable and/or animal epoxidised oil(s) (II) and/or epoxidised fatty acid ester(s) (III), (b) monoglycol(s) (IV) and (c) polyglycol(s) (V).

USE - (I) is used as plasticiser for plastics, esp. polyamides (claimed) and also materials contg. polyamide and prepolymers, esp. polyamide-6 and -6,6 for fibres, films, cable binders, (safety) seals, fitting tapes e.g. for hoses and pipes used in vehicles, pipe fitting collars and closed and slit corrugated tubes.

ADVANTAGE - (I) gives excellent plasticity and flexibility and is free from highly volatile cpds., which can cause troublesome odour and environmental pollution by vapour which is hazardous to health.

Dwg.0/0

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 10392651



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Patentschrift
10 DE 44 17 191 C 1

21 Aktenzeichen: P 44 17 191.9-43
22 Anmeldetag: 17. 5. 94
43 Offenlegungstag: —
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 31. 8. 95

51 Int. Cl.⁸:
C 08 J 3/18
C 08 K 5/15
C 08 K 5/05
C 08 K 5/06
C 08 L 71/02
C 08 L 77/00
// (C08K 5/15,
5:10)C08J 5/00,5/18,
D01F 6/90,H02G
3/26,3/04,B65G
15/32

DE 44 17 191 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:
Frisetta GmbH Kunststoffwerke, 79677 Schönau, DE

74 Vertreter:
Grünecker, Kinkeldey, Stockmair & Schwanhäusser,
Anwaltssozietät, 80538 München

72 Erfinder:
Baquè, Thomas, 79677 Schönau, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
US 50 66 422
US 44 72 537
Derwent-Abstract 47 790 V/26 zu JP 49-002 809;

54 Weichmachersystem, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung für Kunststoffe, insbesondere für Polyamide

57 Die Erfindung betrifft ein Weichmachersystem, gekennzeichnet durch
a) mindestens ein natürliches und/oder synthetisches pflanzliches und/oder tierisches epoxidiertes Öl und/oder mindestens einen epoxidierten Fettsäureester und
b) mindestens ein Monoglykol und/oder Polyglykol,
sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung für Polyamide.

DE 44 17 191 C 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Weichmachersystem, ein Verfahren zu seiner Herstellung und die Verwendung dieses Weichmachersystems für Kunststoffe, insbesondere für Polyamide.

Um Kunststoffe mit bestimmten, angestrebten physikalischen Eigenschaften, wie einem erhöhten Formvermögen und erhöhten elastischen Eigenschaften, herzustellen, ist es bekannt, den Kunststoffen weichmachende chemische Verbindungen, sogenannte Weichmacher, zuzusetzen. Die weichmachende Wirkung dieser Verbindungen beruht auf dem Prinzip, daß sie sich zwischen die Ketten eines Kunststoffes lagern, wodurch die Kettenmoleküle aufgelockert und beweglicher werden. Gleichzeitig nehmen die Weichheit und die Dehnbarkeit des Kunststoffes zu, und seine Zugfestigkeit wird vermindert.

Aus JP-A-40 184/1972 ist eine Zusammensetzung aus Epoxyharz, Vernetzungsmittel und Weichmacher bekannt, die als Fugenmasse für keramische Fliesen verwendet wird. Die in dieser Zusammensetzung verwendeten Weichmacher können beispielsweise aus expoxidiertem Pflanzenöl und Polyglykolen bestehen.

In US-A-44 72 537 werden thermoplastische Tinten beschrieben, die ein pigmentiertes, glasartiges anorganisches Flußmittel, ein organisches Polymer, einen Weichmacher und ein amorphes klebrigmachendes Harz enthalten. Der Weichmacher kann beispielsweise gewählt werden aus Alkylenglykolestern von Monocarbonsäuren, Polyalkylenglykolen und epoxidierten Pflanzenölen.

US-A-50 66 422 offenbart elektrisch leitende Kunststofffolien, insbesondere Vinylkunststofffolien, die neben leitfähigen Teilchen Weichmacher und Stabilisatoren enthalten. Als Weichmacher wird beispielsweise eine Mischung aus Polyethylenglykol und epoxidiertem Sojaöl angegeben.

Zur Weichmachung von Polyamiden, insbesondere bei der Herstellung von Polyamidfolien und -fasern ist es bekannt, beispielsweise Lactame, wie α -Butyrolactam, α -Pyrrolidon und Capryllactam, Pentantriol und seine Ester, Toluolsulfonsäureamide und Hydrochinonphosphat zu verwenden. Bei Verwendung der vorstehend genannten Weichmacher bei der Herstellung von Polyamiden verdampfen diese jedoch häufig aufgrund ihrer hohen Flüchtigkeit, weswegen nicht nur eine unzureichende Weichmachung der Polyamidprodukte, sondern auch eine Umweltbelastung durch gesundheitsgefährdende, aggressive Dämpfe sowie eine Geruchsbelästigung entstehen. Weiterhin können dadurch die bei der Polymerverarbeitung verwendeten Vorrichtungen angegriffen und beschädigt werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Weichmachersystem bereitzustellen, mit dem die vorstehenden Nachteile des Standes der Technik vermieden und Polymere, insbesondere Polyamide, mit einer ausgezeichneten Weichheit und Biegsamkeit erhalten werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Weichmacher-System, gekennzeichnet durch

- a) mindestens ein natürliches und/oder synthetisches pflanzliches und/oder tierisches epoxidiertes Öl und/oder mindestens einen epoxidierten Fettsäureester,
- b) mindestens ein Monoglykol und
- c) mindestens ein Polyglykol

gelöst.

Ferner wird ein Verfahren zur Herstellung dieses Weichmachersystems zur Verfügung gestellt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das epoxidierte Öl und/oder der epoxidierte Fettsäureester mit dem Monoglykol und dem Polyglykol vermischt wird.

Das genannte Weichmachersystem wird vorzugsweise als Weichmacher für Polyamide verwendet.

Als in dem Bestandteil a) des erfindungsgemäßen Weichmachersystems verwendbare epoxidierte Öle können alle pflanzlichen und tierischen Öle und Fette, die Triglyceride enthalten und epoxidierbar sind, verwendet werden. Beispiele für die pflanzlichen Öle und Fette sind Palmöl, Kokosöl, Palmkernöl, Maisöl, Sesamöl, Sonnenblumenöl, Hanföl, Senföl, Sojabohnenöl, Erdnußöl und Rizinusöl. Als tierische Fette und Öle eignen sich zum Beispiel Landtierfette, wie Schweinefett und Rindertalg, und Seetieröle, wie Walöl und Fischöle. Bevorzugt werden epoxidiertes Leinöl und insbesondere epoxidiertes Sojabohnenöl als Bestandteil a) verwendet, da mit ihnen besonders geringe Verdampfungsverluste bei der Herstellung von diese enthaltenden Kunststoffen festgestellt wurden, was auf eine besonders starke chemische Bindung zwischen dem Weichmachersystem und dem Kunststoff schließen läßt.

Erfindungsgemäß können als Bestandteil a) auch epoxidierte Fettsäureester verwendet werden. Beispielfähig können Alkylepoxystearate, Alkylepoxytallate, Alkylepoxysebacate und Alkylepoxytetrahydrophthalate genannt werden.

Das Monoglykol des Bestandteils b) des erfindungsgemäßen Weichmachersystems ist vorzugsweise ein C_{1-6} -Alkylenglykol. Beispiele dafür sind Ethylenglykol, Propylenglykol und Butylenglykol sowie deren Isomere. Erfindungsgemäß bevorzugt wird Propylenglykol, da bei dessen Verwendung besonders gute Eigenschaften des erfindungsgemäßen Weichmachersystems festgestellt wurden, d. h. vor allem eine geringe Verdampfung bei dessen Anwendung.

Als Polyglykol für den Bestandteil c) des erfindungsgemäßen Weichmachersystems können im Prinzip alle Polyglykole mit einem Polymerisationsgrad von etwa 5 bis 100 000 verwendet werden, vorzugsweise Polyalkylenglykole mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Alkyleneinheit. Polyethylenglykole, Polypropylenglykole und Polybutylenglykole sind bevorzugt, wobei Polyethylenglykole und insbesondere Polyethylenglykol 400 besonders bevorzugt sind.

Ein erfindungsgemäßes Weichmachersystem mit besonders guten Eigenschaften wird erhalten, wenn mindestens ein Monoglykol und mindestens ein Polyglykol kombiniert werden, wobei mit einer Kombination aus Propylenglykol und Polyethylenglykol besonders gute Ergebnisse erzielt werden.

Es ist bevorzugt, daß der Bestandteil a) in einer Menge von 30 bis 70 Gewichtsteilen, insbesondere 40 bis 60 Gewichtsteilen, und die Bestandteile b) und c) in einer Menge von bis zu 80 Gewichtsteilen, insbesondere 10 bis 60 Gewichtsteilen, in dem erfindungsgemäßen Weichmachersystem enthalten sind.

Das erfindungsgemäße Weichmachersystem wird durch Mischen der vorstehenden Bestandteile a), b) und c), bevorzugt mittels geeigneter Dosiersysteme, beispielsweise mit Zwangsmischung, hergestellt.

Vorzugsweise ist in dem erfindungsgemäßen Weichmachersystem auch ein Emulgator, der kunststoffverträglich sein sollte, enthalten, da bei dessen Verwendung ein besonders lagerstabiles Weichmachersystem erhalten

ten wird. Beispiele geeigneter Emulgatoren sind Sorbitanmonolaurat, Sorbitanmonopalmitat, Sorbitanmonostearat, Glycerintriolateat, Glycerinmonostearat und Glycerinmonolaurat sowie Salze von Fettsäuren, wie beispielsweise Kaliumoleat und Natriumstearat. Bevorzugt wird Glycerinmonostearat verwendet.

Es ist bevorzugt, daß der Emulgator in einer Menge von 0,5 bis 2 Gewichtsteilen, vorzugsweise etwa 1 Gewichtsteil, in dem erfindungsgemäßen Weichmachersystem enthalten ist.

Wenn das erfindungsgemäße Weichmachersystem einen Emulgator, wie vorstehend beschrieben, enthält, ist es bevorzugt, zuerst die Bestandteile b) und c) und den Emulgator zu vermischen, und anschließend die so erhaltene Mischung mit dem Bestandteil a) zu vermischen.

Es ist weiterhin bevorzugt, zuerst das Monoglykol mit dem Emulgator zu vermischen und dann der so erhaltenen Mischung das Polyglykol zuzufügen.

Das erfindungsgemäße Weichmachersystem wird insbesondere als Weichmacher für Kunststoffe verwendet. Es kann aber auch zur Weichmachung von Klebstoffen, Lacken und Leimen verwendet werden.

Gemäß herkömmlichen Compoundierungstechniken können bei der Herstellung eines das erfindungsgemäße Weichmachersystem enthaltenden Kunststoffes mindestens ein Gleitmittel und/oder ein Wärmestabilisator und/oder ein Prozeßstabilisator eingesetzt werden, falls dies erforderlich oder erwünscht ist. Als Gleitmittel sind Metallstearate, wie Zinkstearat, Bariumstearat, Calciumstearat und Aluminiumstearat, Pentaerythritstearate, wie Pentaerythrittetrastearat, Ethylen-bis-steramid (EBS) sowie Paraffinwachse verwendbar.

Beispiele geeigneter Wärmestabilisatoren sind 2,4-Bis(n-octylthio)-6-(4-hydroxy-3,5-di-tert.-butylanilino)-1,3,5-triazin, Pentaerythryl-tetrakis[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat], 2,2-Thiodiethylbis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] und Octadecyl[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat].

Prozeßstabilisatoren, die verwendet werden können, umfassen Trisnonylphenylphosphit, Natriumphosphit und Tri(2,4-ditert.-butylphenyl)phosphit.

Die vorstehend genannten Gleitmittel, Wärmestabilisatoren und Prozeßstabilisatoren können in kleinen Mengen von beispielsweise 0,1 bis 0,5 Gewichtsteilen dem Kunststoff/Weichmachersystem-Gemisch zugefügt werden.

Insbesondere wird das erfindungsgemäße Weichmachersystem als Weichmacher für Polyamide eingesetzt. Es können sämtliche Polyamidwerkstoffe oder polyamidhaltige Materialien sowie Polyamidprepolymere mit dem erfindungsgemäßen Weichmachersystem weichgemacht werden, wobei für Polyamid 6 und Polyamid 6,6 besonders gute Ergebnisse erzielt werden. Insbesondere wird das erfindungsgemäße Weichmachersystem für Polyamidgranulat zur Verwendung bei der Herstellung von Spritzgußteilen und für Polyamidfasern und -folien verwendet, bei denen ein hoher Weichheitsgrad besonders angestrebt wird. Derart weichgemachte Polyamidmaterialien sind beispielsweise ausgezeichnete Kabelbinder zur Montage elektrischer Leitungen, Verschlüsse, insbesondere Sicherheitsverschlüsse, Montagebänder, z. B. für Schläuche und Rohre in der KFZ-Industrie und Rohrmontageschellen in der Installationstechnik, sowie geschlossene und geschlitzte Wellrohre.

Die Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1

Herstellung eines Weichmachersystems

Epoxidiertes Leinöl, Propylenglykol und Polyethylenglykol 400 wurden in separaten Behältern auf eine Temperatur von etwa 60°C erwärmt. Dann wurden 25 Gewichtsteile des Propylenglykols in einen Rührbehälter gegeben. Anschließend wurden 30 Gewichtsteile des Polyethylenglykols 400 unter ständigem Rühren zugefügt und 45 Gewichtsteile epoxidiertes Leinöl in einem dünnen Strahl bei laufendem Rührwerk zugegeben.

Beispiel 2

Herstellung eines Weichmachersystems

Epoxidiertes Sojabohnenöl, Propylenglykol, Polyethylenglykol 400 und Glycerinmonostearat wurden in separaten Lagerbehältern auf eine Temperatur von etwa 40°C erwärmt. Dann wurden 20 Gewichtsteile des Propylenglykols in einen Rührbehälter gegeben und 1 Gewichtsteil des Glycerinmonostearats unter Rühren zugefügt. Anschließend wurden 29 Gewichtsteile des Polyethylenglykols 400 dem erhaltenen Gemisch unter ständigem Rühren zugegeben und 50 Gewichtsteile des epoxidierten Sojabohnenöls mit der erhaltenen Mischung vermischt. Die Mischung wurde anschließend noch 1 h nachgerührt.

Beispiel 3

Herstellung eines Polyamid-Compounds

0,60 Gewichtsteile Calciumstearat, 0,20 Gewichtsteile Trisnonylphenylphosphit und 0,20 Gewichtsteile Octadecyl-3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat wurden vermischt. In die Einfüllzone eines Doppelschneckenextruders wurden 84 Gewichtsteile Polyamid 6 und die erhaltene Mischung gravimetrisch eindosiert. Das Gemisch wurde in der Aufschmelzzone des Extruders geschmolzen. In die Schmelze wurden 15 Gewichtsteile des in Beispiel 1 oder 2 erhaltenen Weichmachersystems mittels gravimetrisch geregelter Hochdruckpumpen eingespritzt. Anschließend wurde der Weichmacher in dem Polyamid/Calciumstearat/Trisnonylphenylphosphit/Octadecyl-3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat-Gemisch dispergiert. Die Schmelze wurde über eine Strangdüse ausgetragen, durch ein Wasserbad geführt und mittels eines Stranggranulators granuliert. Das Granulat wurde im Vakuum getrocknet und luftdicht verpackt. Die Weiterverarbeitung zu Fertigteilen erfolgte durch Spritzgießen und Extrudieren.

Patentansprüche

1. Weichmachersystem, gekennzeichnet durch
 - a) mindestens ein natürliches und/oder synthetisches pflanzliches und/oder tierisches epoxidiertes Öl und/oder mindestens einen epoxidierten Fettsäureester,
 - b) mindestens ein Monoglykol und
 - c) mindestens ein Polyglykol.
2. Weichmachersystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es den Bestandteil a) in einer Menge von 30 bis 70 Gew. -Teilen und die Bestandteile b) und c) in einer Menge von bis zu

80 Gew.-Teilen enthält.

3. Weichmachersystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das epoxidierte Öl epoxidiertes Sojaöl und/oder epoxidiertes Leinöl ist.

4. Weichmachersystem nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der epoxidierte Fettsäureester aus der Gruppe der Alkylepoxystearate, Alkylepoxytallate, Alkylepoxysebacate und/oder Alkylepoxytetrahydrophthalate gewählt ist.

5. Weichmachersystem nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Monoglykol C₁₋₆-Alkylenglykol ist.

6. Weichmachersystem nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das C₁₋₆-Alkylenglykol Ethylenglykol oder Butylenglykol und insbesondere Propylenglykol ist.

7. Weichmachersystem nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyglykol Polypropylenglykol oder Polybutylenglykol und insbesondere Polyethylenglykol ist.

8. Weichmachersystem nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Gemisch aus Propylenglykol und Polyethylenglykol enthält.

9. Weichmachersystem nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es weiterhin einen Emulgator enthält.

10. Weichmachersystem nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Emulgator Sorbitanmonolaurat, Sorbitanmonopalmitat, Sorbitanmonostearat, Glycerintrioléat, Glycerinmonolaurat und/oder mindestens ein Fettsäuresalz ist.

11. Verfahren zur Herstellung eines Weichmachersystems nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das epoxidierte Öl und/oder der epoxidierte Fettsäureester mit dem Monoglykol und dem Polyglykol vermischt wird.

12. Verwendung eines Weichmachersystems nach einem der Ansprüche 1 bis 10 als Weichmacher für Kunststoffe, insbesondere für Polyamide.

45

50

55

60

65